

- [13] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, 1984, S. 227.
 [14] Die Niveauenergien E_n von Rydberg-Zuständen der Hauptquantenzahl n lassen sich durch Gleichung (d) anpassen [15], um die Ionisationsenergie I zu er-

$$E_n = I - \frac{R_{El}}{\{n - [a + b(I - E_n)]\}^2} \quad (d)$$

halten; hierin ist R_{El} die Rydberg-Konstante des betreffenden Elements, und a , b sind Konstanten, die sich aus der Anpassung ergeben. Beim Vermessen der Rydberg-Serien des Americiums wurden diese Zustände durch Durchstimmen des dritten Lasers populiert. Zur Ionisation der Rydberg-Zustände wurde ein elektrisches Feld von 100 V cm^{-1} angelegt, das gegenüber dem Laserpuls um $10 \mu\text{s}$ verzögert war.

- [15] A. N. Zherikin, V. I. Mishin, V. N. Fedoseev, *Opt. Spectrosc.* 1984, 57, 476–479.
 [16] H. Wendeler, R. Deißberger, F.-J. Urban, N. Trautmann, G. Herrmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 1993, 334, 93–95.
 [17] J. Riegel, R. Deißberger, G. Herrmann, S. Köhler, P. Sattelberger, N. Trautmann, H. Wendeler, F. Ames, H.-J. Kluge, F. Scheerer, F.-J. Urban, *Appl. Phys. Sect. B* 1993, 56, 275–280.

Neues Verfahren zur Sulfonierung von Katalysator-Phosphanliganden**

Wolfgang A. Herrmann*, Guido P. Albanese, Rainer B. Manetsberger*, Peter Lappe und Helmut Bahrmann

Die Zweiphasen-Prozessführung hat der metallorganischen Homogenkatalyse am Beispiel der Hydroformylierung eine neue Perspektive industrieller Anwendungen eröffnet^[1]. Sulfonierte Phosphan-Liganden haben sich im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess bewährt^[1a, 2] und haben auch für andere CC-Aufbaureaktionen ein großes Potential^[3]. Oleum als das oftmals einzig wirksame Sulfonierungsmittel für Arylphosphane ist synthesechemisch nicht immer befriedigend^[3d]. Parallel zur Sulfonierung der Arylgruppen bewirkt es nämlich die Bildung der unerwünschten Phosphanoxide, die nach derzeitigem Kenntnisstand für Katalyse Zwecke unbrauchbar und außerdem nur aufwendig abtrennbar sind^[4].

Zwar läßt sich diese Nebenreaktion durch niedrige SO_3 -Konzentrationen und kurze Reaktionszeiten zurückdrängen, doch bilden sich dann Produkte mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad. Niedrig sulfonierte Phosphane aber weisen aufgrund ihrer geringeren Wasserlöslichkeit erhöhte Verluste des katalytisch aktiven (Edelmetall-)Komplexes durch Austragung auf^[1a]. Beide Nachteile – Phosphanoxidbildung und niedriger, uneinheitlicher Sulfonierungsgrad – stehen einem industriellen Einsatz sulfonierter Phosphane häufig entgegen. Nachfolgend zeigen wir, wie sich diese Probleme vermeiden lassen.

Behandelt man den Standardliganden Triphenylphosphan (TPP) nach der bisher üblichen Vorgehensweise bei 20°C mit 30proz. Oleum (30 Gew.-% SO_3), so enthält das Gemisch der sulfonierten Produkte nach 24 h Reaktionszeit unter Laborbedingungen 12.4 Mol-% Phosphanoxide (Abb. 1 a; ^{31}P -NMR: $\delta = 36.45$), die durch Mehrstufenextraktion von den sulfonierten Derivaten abgetrennt werden müssen^[4].

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. B. Manetsberger, G. P. Albanese
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
 Telefax: Int. + 89/3209-3473

Dr. P. Lappe, Dr. H. Bahrmann
 Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, D-46128 Oberhausen

[**] Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 7. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

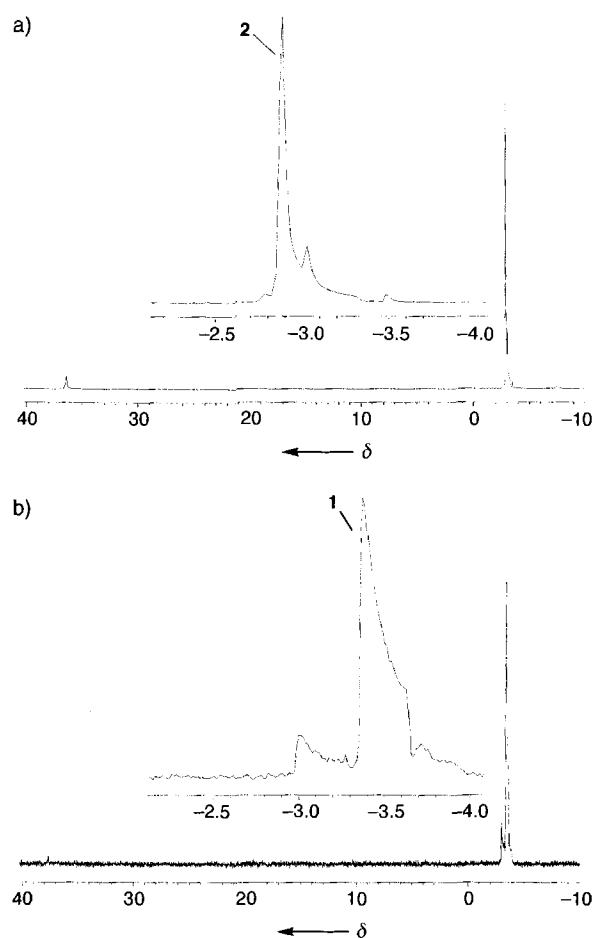
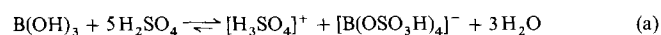


Abb. 1. a) ^{31}P -NMR-Spektrum des dreifach sulfonierten Triphenylphosphans 2 (TPPTS; $\delta = 2.88$, 53.8 Mol-%), hergestellt nach dem herkömmlichen Verfahren von Lit. [4], Hydrolyserohgemisch mit 33.8 Mol-% 1. b) ^{31}P -NMR-Spektrum des zweifach sulfonierten Triphenylphosphans 1 (TPPDS), hergestellt mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{Oleum}$, vgl. Text. Das Spektrum zeigt den unbedeutenden Anteil an Phosphanoxid ($\delta = 37.68$).

Wir haben nun gefunden, daß der Zusatz von Orthoborsäure zu Sulfonierungsansätzen die Phosphan-Oxidation mindert oder gänzlich unterdrückt. Dazu wird Borsäure zunächst in 96proz. Schwefelsäure gelöst. Das dabei entstehende Wasser [Gl. (a)] wird dann quantitativ mit Oleum zu H_2SO_4 „titriert“ [Gl. (b)]. Dadurch wird das Schwefeltrioxid entfernt und gleich-



zeitig ein superacides Medium erzeugt [Gl. (a)]^[5a], das offensichtlich keine nennenswerte Oxidationswirkung mehr aufweist. Nach Gillespie et al. steigt die Hammett-Acidität H_0 des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{SO}_3$ bei niedrigen SO_3 -Konzentrationen wesentlich schneller als die des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ mit der gleichen SO_3 -Konzentration. Bei Zugabe von $\text{B}(\text{OH})_3$ zu 96proz. H_2SO_4 beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Signal einer dreifach koordinierten Borspezies ($h_{1/2} = 425 \text{ Hz}$, $\delta = -0.11$) ein Signal einer hochsymmetrischen, vierfach koordinierten ($h_{1/2} = 61 \text{ Hz}$, $\delta = -3.21$), bei der es sich sehr wahrscheinlich um das Borat $[\text{B}(\text{OSO}_3\text{H})_4]^-$ handelt. Die Signalzuordnung stützt sich auf die Vergleichssysteme $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ und $[\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]^-$ mit 198 bzw. 53 Hz Halbwertsbreite (CH_2Cl_2 ; ^{11}B -NMR: $\delta = -1.11$ bzw. -3.55)^[6].

Wie die ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt (Abb. 2), wird das Gleichgewicht (a) vollständig nach rechts verschoben, wenn das Reaktionswasser mit Oleum entfernt wird [Gl. (b)]. Über die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Lösungen ist es auf einfache Weise möglich, diese Reaktionen zu verfolgen^[5,6].

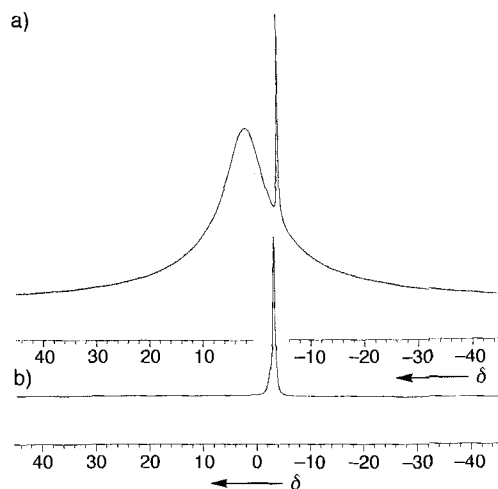
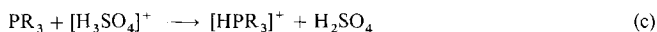


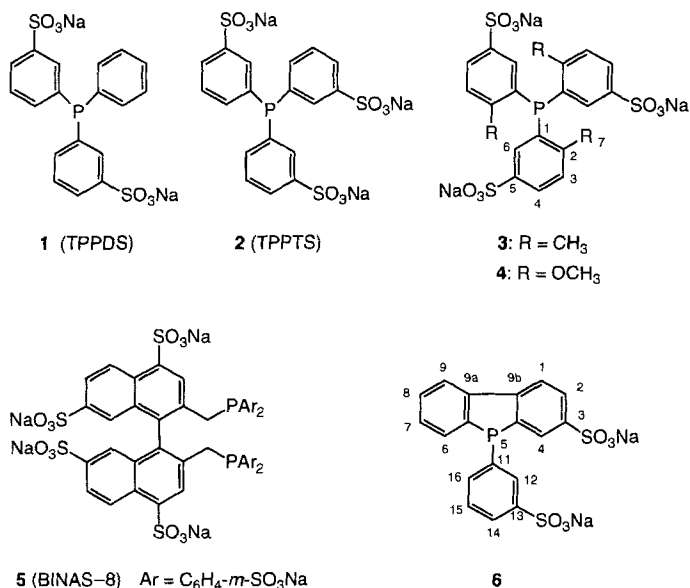
Abb. 2. a) ^{11}B -NMR-Spektrum von Borsäure in konz. H_2SO_4 . b) ^{11}B -NMR-Spektrum von a) nach Zusatz von Oleum, vgl. Text.

Der Borsäure-Effekt beruht wohl auf einem Zusammenspiel zweier günstiger Umstände: 1) Die zu sulfonierenden Phosphane werden quantitativ quaternisiert [Gl. (c)], wodurch ein Oxidationsschutz erfolgt. 2) Es bilden sich sulfonierte Spezies, die weit weniger stark oxidieren als SO_3 .



Das neue Verfahren ist aus folgenden Gründen vorteilhaft:

1) Erstmals ist eine Einstellung des Sulfonierungsgrades in weiten Grenzen möglich: So erhalten wir aus TPP selektiv das sonst nur im Gemisch zugängliche disulfonierte Derivat TPPDS **1** (Abb. 1 b; ^{31}P -NMR: $\delta = -3.38$), wenn bei 58°C sulfoniert wird. Diese Umsetzung ist nach 3 d praktisch quantitativ. Interessanterweise erfolgt selbst bei 120°C keine Weiter-



sulfonierung zum dreifach sulfonierten TPPTS **2**, allerdings merkliche *P*-Oxidation. **2** bildet sich aber glatt, wenn man **1** mit einem Überschuß von 30 Gew.-% SO_3 bei Raumtemperatur **2** d sulfoniert. TPPTS wird bereits industriell verwendet^[1-3, 7].

2) In der Homogenkatalyse gängige Liganden können jetzt erschöpfend und nebenproduktfrei sulfoniert werden. So ergibt Tris(2-methylphenyl)phosphan binnen 3 d bei 95°C das dreifach sulfonierte Phosphan **3**, einen neuen Liganden, der wegen seiner *ortho*-Substitution kinetische Vergleichsstudien in wäßrigen Systemen ermöglicht. Das deaktivierte Tris(2-methoxyphenyl)phosphan läßt sich mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{SO}_3$ [Gl. (a) und (b)] bei Raumtemperatur innerhalb von 4 d zum neuen, dreifach *meta*-sulfonierten Phosphan **4** umsetzen.

3) Hochsulfonierte und deshalb ausreichend wasserlösliche Phosphane lassen sich häufig nur durch das vorgestellte Verfahren gewinnen. So erreicht man beim Bisphosphan 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis(methylen)bis(diphenylphosphan) (NAPHOS) bei herkömmlicher Sulfonierung mit 65proz. Oleum stets Gemische aus vier- bis achtfach sulfonierten Spezies (Abb. 3 a), während man nunmehr ohne *P*-Oxidation das Produkt BINAS-8 **5** ($n = 8$) erstmals selektiv herstellen kann (Abb. 3 b; ^{31}P -NMR: $\delta = -10.44$)^[8]. Allerdings ist hierfür SO_3 im Überschuß erforderlich. Dieser Ligand bildet mit Rhodium(t) den nach Aktivität, Produktivität und *n/iso*-Selektivität bisher effizientesten Katalysator der Propen-Hydroformylierung^[9].

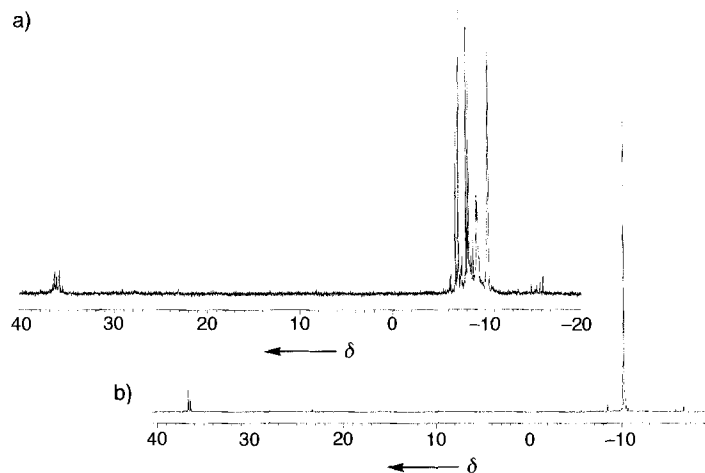


Abb. 3. a) Sulfonierung von NAPHOS mit 65proz. Oleum. Wegen der Verdünnung mit 96proz. H_2SO_4 (Vorlösen von NAPHOS) beträgt die tatsächliche SO_3 -Konzentration nur 40%. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von Phosphanoxid ($\delta = 35-37$) sowie eines Gemisches zahlreicher unterschiedlich sulfonierter Derivate ($\delta = -6-11$). b) Sulfonierung von NAPHOS mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3$ /Oleum bei gleicher SO_3 -Konzentration, vgl. Text. Das ^{31}P -NMR-Spektrum beweist die Einheitlichkeit des Produkts BINAS-8 **5**. Die Phosphanoxid-Anteile ($\delta = 36-37$) betragen ca. 3 Mol-%.

4) Eine Sulfonierung speziell der Phosphole scheiterte bisher an der ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit dieser Stoffklasse. Aus 5-Phenyl-5*H*-dibenzophosphol läßt sich jetzt bei 145°C nach 15 h das selektiv disulfonierte Produkt **6** in nahezu 90% Ausbeute als erstes bekanntes wasserlösliches Phosphol gewinnen^[8]. Phosphole sind vielversprechende Liganden unter anderem für die Hydroformylierung höherer sowie funktionalisierter Olefine^[10].

5) Die überschüssige Borsäure wird bei der hydrolytischen Produktaufarbeitung fast vollständig abgetrennt.

Untersuchungen zur Kinetik der Sulfonierung von Triphenylphosphan weisen auf unterschiedliche Sulfonierungsspezies im System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{B}(\text{OH})_3/\text{SO}_3$ hin: Unter gleichen Bedingungen,

insbesondere gleicher SO_3 -Konzentration, werden hier schneller hochsulfonierte Derivate erreicht als beim herkömmlichen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ -System. Wahrscheinlich handelt es sich bei den zusätzlich zu SO_3 wirksamen elektrophilen Spezies im wesentlichen um $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+ [11]$, das wegen Gleichung (a) in höheren Konzentrationen vorliegen sollte.

Angesichts der rapiden Entwicklung der Zweiphasen-Katalyse speziell mit Wasser als Katalysatormedium dürfte das hier vorgestellte Verfahren der Direktsulfonierung aufgrund seiner Effizienz einen wichtigen Durchbruch in der Katalysatorentwicklung bedeuten.

Experimentelles

Dinatrium-*p*-phenyl-3,3'-phosphandiylobis(benzolsulfonat) **1**: In 20 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 4.80 g (77.8 mmol) Orthoborsäure gelöst. Es werden 20 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) zugegeben, so daß eine SO_3 -Konzentration von ungefähr 0.9 Gew.-% im Sulfonierungsgemisch resultiert. Dieses überschüssige SO_3 wird bei 60 °C im Hochvakuum binnen 45 min entfernt. Anschließend werden 3.00 g (11.4 mmol) Triphenylphosphan zugegeben (Borsäure/Phosphan = 6.8/1). Es wird gerührt, bis sich alles gelöst hat. Der Ansatz wird 4 d auf 58 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 50 mL entgastem H_2O hydrolysiert. Die Extraktion erfolgt mit 16 mL Triisooctylamin in 49 mL Toluol. Die organische Phase wird mit 3 × 20 mL H_2O gewaschen, um die Borsäure vollständig abzutrennen. Nach der Reextraktion mit 7.5 M NaOH bis pH = 11.8 wird die wäßrige Phase mit 3 M H_2SO_4 neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Feststoff mit 40 mL CH_3OH extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels **1** als weißen, glasigen Feststoff. Ausbeute 4.69 g (94%), korrekte Analysen (C, H, Na, P, S, O).

Trinatrium-3,3',3''-phosphantriylotris(4-methylbenzolsulfonat) **3**: In 3.75 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 0.40 g (6.6 mmol) Orthoborsäure und anschließend 0.50 g (1.4 mmol) Tris(2-methylphenyl)phosphan gelöst. Zu der auf 0 °C gekühlten, N_2 -gesättigten Lösung werden 6.75 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) zugegeben. Es wird 3 d bei 25 °C gerührt. Der Ansatz wird anschließend auf Eis hydrolysiert und mit 2 mL Triisooctylamin in 20 mL Toluol extrahiert. Die weitere Aufarbeitung des Produkts erfolgt wie bei **1** [12]. Ausbeute 95%, korrekte Analysen (C, H, Na, O, P, S).

Trinatrium-3,3',3''-phosphantriylotris(4-methoxybenzolsulfonat) **4** wird analog **3** hergestellt [12]. Ausbeute 92%.

Dinatrium-5-(3-sulfonatophenyl)-5*H*-dibenzophosphol-3-sulfonat **6**: In 8 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 2.40 g (38.4 mmol) Orthoborsäure gelöst. Es werden 10 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) zugegeben, so daß eine SO_3 -Konzentration von ungefähr 5.6 Gew.-% im Sulfonierungsgemisch resultiert. Dieses überschüssige SO_3 wird bei 60 °C im Hochvakuum binnen 45 min entfernt. Anschließend werden 500 mg (1.9 mmol) 5-Phenyl-5*H*-dibenzophosphol zugegeben (Borsäure/Phosphan = 20/1) und bis zur Auflösung gerührt. Der Ansatz wird 15 h auf 145 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 20 mL entgastem H_2O hydrolysiert. Die Extraktion erfolgt mit 4 mL Triisooctylamin in 30 mL Toluol. Zur weiteren Aufarbeitung des Produkts wird wie bei **1** vorgefahren [12]. Ausbeute 852 mg (89%).

Eingegangen am 9. August 1994 [Z 7220]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Katalyse · Phosphanliganden · Sulfonierung

- [1] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219–284; c) E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, *17*, 570–575.
- [2] a) B. Cornils, E. Wiebus, *Chem. Ing. Techn.* **1994**, *66*, 916–923; b) B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmid, E. Wiebus (Ruhrechemie AG), DE-B 3234701, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 194022k].
- [3] a) Y. Tokitoh, N. Yoshimura (Kuraray Co.) EP-A 287066, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 78070g]; b) N. Yoshimura, M. Tamura, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa (Kuraray Co.), EP-B 0436226, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 158508z]; c) C. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1509–1515; d) Alternativmethoden (indirekte Sulfonierung): O. Herd, K. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1097–1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1058–1059; H. Herd, A. Keßler, K. P. Langhaus, O. Stelzer, W. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99–111.
- [4] B. Cornils, P. Lappe, R. Gärtner, H. Springer (Ruhrechemie AG), EP-A 0107006, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 55331t].
- [5] a) R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087; b) S. J. Bass, R. H. Flowers, R. J. Gillespie, E. A. Robinson, C. Solomons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4315–4339.

- [6] G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4591–4494.
- [7] a) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc S. A.), FR-B 2 366 237, **1976** [*Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 101944n]; b) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc S. A.), FR-B 2 733 516, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, *88*, 152026t].
- [8] Konstitutionszuordnung durch 2D-NMR-Spektroskopie; W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, R. Schmid, W. R. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse. Charakterisierung von **5**: ^1H - ^1H -COSY-NMR (D_2O): $\delta = 3.62$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, HH'), 3.66 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, HH'), 7.20 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H, H16'), 7.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H, H16'). 7.52 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H15'), 7.66 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H15), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1H, H16), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1H, H16), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, H5), 7.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz, 2H, H12'), 7.97 (s, 2H, H3), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.53$ Hz, 2H, H14'), 8.05 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 2H, H12), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.71$ Hz, 2H, H14), 8.70 (s, 2H, H8), 8.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, H6).
- [9] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [10] D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 153–163.
- [11] a) H. Cerfontain, *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*, Interscience, New York, **1968**; b) H. Cerfontain, C. W. F. Kort, *Int. J. Sulfur Chem. Part C* **1971**, *6*, 123–136.
- [12] Charakterisierung von **3**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -22.8$; ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 2.27$ (s, 9H; CH_3), 7.17 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 3H; H6), 7.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz, 3H; H3), 7.79 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, 3H; H4); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 146.5$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 25.8$ Hz, C5), 141.41 (s, C1), 133.57 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C2), 131.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C3), 129.78 (s, C6), 126.88 (s, C4), 20.65 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.5$ Hz, CH_3). – Charakterisierung von **4**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -31.99$ (s); ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 3.78$ (s, 9H; OCH_3), 7.20 (dd, $^4J_{\text{HP}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H; H3), 7.24 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H; H4), 7.93 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz, 3H; H6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 56.24$ (s, OCH_3), 111.41 (s, C4), 122.17 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C5), 129.31 (s, C6), 131.05 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C3), 136.78 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C1), 163.12 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, C2). – Charakterisierung von **6**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 17.42$; ^1H - ^1H -COSY-NMR (D_2O): $\delta = 6.90$ (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; H8, H9), 7.01 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H; H16), 7.06 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1H; H15), 7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz, 1H; H1), 7.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; H6, H7), 7.43 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H; H12), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H2), 8.41 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H; H4), 7.55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}6} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}15} = 1.3$ Hz, 1H; H14). Numerierung der Atome in **3**, **4** und **6** willkürlich).

Bis(pentafluorphenyl)boran: Synthese, Eigenschaften und Hydroborierungschemie eines sehr elektrophilen Borans**

Daniel J. Parks, Rupert E. von H. Spence und Warren E. Piers*

Die Hydroborierung ist eine der nützlichsten Reaktionen in der organischen Synthese^[1]. Dank der breiten Palette bekannter Borane gibt es für die verschiedensten chemischen Probleme passende Reagentien. Wir beschreiben hier Synthese, Charakterisierung und erste Umsetzungen des elektrophilen Bis(pentafluorphenyl)borans (C_6F_5)₂BH **1** mit Alkenen und Alkinen. **1** ist ein sehr reaktives Hydroborierungsreagens, das auch für die Herstellung löslicher Olefinpolymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ interessant sein könnte.

1 läßt sich durch Umsetzung des bekannten Chlorborans (C_6F_5)₂BCl^[2] mit Hydridquellen wie $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}]_n$, Bu_3SnH

* Prof. W. E. Piers, D. J. Parks, Dr. R. E. von H. Spence
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
Guelph Campus, Department of Chemistry and Biochemistry
University of Guelph
Guelph, Ontario, N1G 2W1 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/766-1499

** Diese Arbeit wurde von der Novacor Research and Technology Corporation of Calgary, Alberta, gefördert. D. J. P. dankt dem Natural Sciences and Engineering Council of Canada für ein Postgraduate Scholarship.